

مدلسازی ترمودینامیکی فرایند تولید بنزین از طریق واکنش شکست حرارتی هیدروکربن‌های سنگین

شیما اروجی^۱، رضا خوش‌بین^۲ و رامین کریم‌زاده^۳

۱- کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، sh.oruji@modares.ac.ir

۲- دکتری، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، r.khoshbin@modares.ac.ir

۳- دانشیار، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران (نویسنده مخاطب)، ramini@modares.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۵/۱۲/۹، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۶/۲/۱۶، پذیرش: ۹۶/۳/۲۰)

چکیده: در این مقاله، تعادل ترمودینامیکی فرایند شکست حرارتی هیدروکربن سنگین به‌منظور تولید بنزین مطالعه شده است. محاسبات تعادلی با به‌کارگیری روش حداقل‌سازی انرژی آزاد گیبس صورت گرفته است. وابستگی میزان بازده محصولات، از جمله بنزین، به شرایط عملیاتی از قبیل دما (۳۰۰-۱۲۰۰ K)، فشار (۱-۳۰ atm) و نسبت بخار آب به خوراک (۰-۰/۵) بررسی شده است. نتایج به‌دست آمده نشان داد که افزایش دما تأثیر مثبتی در تولید بنزین دارد. به‌صورتی که در فشار ثابت ۱ atm، با افزایش دما از ۵۰۰ K تا ۸۰۰ K، بازده تولید بنزین از ۴۱/۵ درصد به ۹۲/۸ درصد می‌رسد. ماهیت گرماگیر واکنش شکست حرارتی هیدروکربن‌های سنگین دلیل افزایش بازده بنزین در اثر افزایش دماست. اما، با افزایش فشار در دمای ثابت، از میزان تولید بنزین کاسته می‌شود و این امر بیانگر تأثیر منفی فشار بر میزان تولید بنزین است. علاوه بر این، بازده بنزین تولیدی با افزایش نسبت بخار آب به خوراک از صفر تا ۰/۵، ۴۵ درصد کاهش داشته است. نتایج حاکی از آن است که بازه دمایی ۸۰۰-۱۲۰۰ K، محدوده فشار ۱-۵ atm و عدم حضور بخار آب شرایط عملیاتی بهینه برای تولید بنزین از طریق فرایند شکست حرارتی هیدروکربن‌های سنگین است.

کلیدواژه‌گان: هیدروکربن‌های سنگین، شکست حرارتی، بنزین، ترمودینامیک، انرژی آزاد گیبس

مقدمه

باقی‌مانده نفتی^۱ جزء کم‌ارزش‌ترین محصولات در پالایشگاه است که در دسته هیدروکربن‌های سنگین با محدوده دمای جوش ۸۳۰ K-۶۲۰ قرار دارد. گرانروی و وزن مولکولی بالا و API^۲ پایین از ویژگی‌های هیدروکربن‌های سنگین است [۱]. در سال‌های اخیر، فناوری ارتقاء نفت سنگین، با توجه به قیمت روزافزون مواد سبک نفتی و کاهش تقاضا برای مواد سنگین نفتی و نیاز به سوخت‌های سبک‌تر در صنایع حمل و نقل، روبه‌رشد بوده است. روش‌های ارتقاء نفت سنگین به مجموعه فرایندهایی گفته می‌شود که در طی آن ترکیبات هیدروکربنی سنگین به محصولات با ارزش افزوده بالاتر تبدیل می‌شوند. فرایند ارتقاء و بهبود مواد هیدروکربنی سنگین با اهدافی چون کاهش هزینه‌های عملیاتی و کاهش آلاینده‌های محیط زیستی و افزایش ایمنی فرایند در حال گسترش است [۲].

به‌طور کلی، کلمه شکست به تمامی واکنش‌های تجزیه هیدروکربن‌های سنگین گفته می‌شود؛ ولی در صنعت نفت معمولاً واژه شکست در مورد تجزیه هیدروکربن‌های سنگینی به‌کار برده می‌شود که در دمای بالاتر از ۴۷۰ K می‌جوشند. در واقع، در فرایند شکست، در اثر شکستن پیوندهای مولکولی، محصولات با وزن مولکولی کمتر تولید می‌شود. از این فرایند برای تولید سوخت‌های مفیدی مانند بنزین، گازوییل، سوخت جت و نفت سفید از نفت خام استفاده می‌شود. شکست حرارتی، شکست کاتالیتی، هیدروکراکینگ و شکست با بخار آب از متداول‌ترین انواع روش‌های شکست در صنایع اند [۳].

1. Vacuum residue
2. American Petroleum Institute

از آنجا که واکنش‌های شکست عموماً گرماگیرند، میزان پیشرفت آنها تابعی از شرایط عملیاتی از قبیل دما، فشار و زمان اقامت در راکتور است [۴]. اگرچه شکست حرارتی هیدروکربن‌های سنگین فرایند قدیمی است، اما در زمینه مدلسازی این فرایند پژوهشی انجام نشده است و اطلاعات لازم و کافی موجود نیست. تنها مدلسازی‌های سینتیکی به صورت مختصر در این زمینه انجام گرفته است. دلیل این امر پیچیدگی واکنش‌ها و تعدد بالای آنهاست [۵]. تحلیل ترمودینامیکی برای فرایندهای دیگری از جمله $[7,6]DME SR^3$ و $[8]MeOH SR^4$ استفاده شده است. در این فرایندها تأثیر دما و نسبت بخار آب/خوراک از طریق حداقل‌سازی انرژی آزاد گیبس بررسی شده است.

نتیجه واکنش شکست هیدروکربن‌های سنگین تولید مواد باارزشی مانند بنزین است. بنزین برشی از محصولات تقطیر نفت است که دارای هیدروکربن‌های C_5-C_{12} است و در دمای $350K$ تا $477K$ تقطیر می‌شود. این سوخت دارای چگالی انرژی بالایی است و از این رو بیش از ۱۰۰ سال است که بنزین سوخت غالب خودروهاست [۹]. بنزین ترکیبی پیچیده و مخلوط حاوی ترکیبات پارافینی، نفتنی، اولفینی و آروماتیکی است. مهم‌ترین گروه‌های آروماتیکی موجود در بنزین شامل بنزن، تولوئن، متیل اتیل بنزن و زایلن‌هاست. بنزن دارای خاصیت سمی است، به گونه‌ای از این ماده به‌عنوان یکی از عوامل سرطان‌زا یاد می‌شود. از این رو، برای کنترل محتوای آروماتیک‌ها و به‌خصوص بنزن در میان هیدروکربن‌های موجود در بنزین، مقرراتی وضع شده است. در اروپا، میزان مجاز کل ترکیبات آروماتیکی و نیز بنزن در بنزین، به ترتیب ۴۰ درصد و ۱ درصد (V/V) مشخص شده است [۱۰].

به‌منظور بررسی امکان‌پذیری انجام واکنش‌ها، میزان پیشرفت واکنش‌های شکست و انتخاب‌پذیری محصولات مطلوب و همچنین میزان بازده فرایند، می‌توان از مدلسازی ریاضی بر پایه قواعد شیمیایی و فیزیکی شکست حرارتی بهره برد. تحلیل ترمودینامیکی واکنش‌های شکست یکی از روش‌های مدل‌سازی ریاضی در این زمینه است. ترمودینامیک نقش بسزایی در پیش‌بینی انجام واکنش‌های شیمیایی موجود در راکتورها دارد. از این رو، استفاده از این علم کمک شایانی در زمینه مطالعه تعادلات شیمیایی خواهد کرد.

یک واکنش زمانی از نظر ترمودینامیکی انجام‌پذیر تلقی می‌شود که بر اثر انجام آن، سطح انرژی سیستم کمتر شود، یا به عبارت بهتر، سیستم پایدارتر شود. تعادلات شیمیایی را می‌توان با روش حداقل‌سازی انرژی آزاد گیبس محاسبه کرد. انرژی آزاد گیبس کمیته ترمودینامیکی است که میزان تمایل انجام شدن یک واکنش به صورت خودبه‌خودی را نشان می‌دهد. انجام یک فرایند از لحاظ ترمودینامیکی هنگامی امکان‌پذیر است که تغییرات انرژی آزاد گیبس منفی باشد. در واقع، تعادل زمانی برقرار است که انرژی آزاد گیبس حداقل باشد. حداقل انرژی آزاد گیبس بیشترین بازده را برای واکنش‌های تعادلی میسر می‌سازد. در نتیجه، میزان پیشرفت و تبدیل تعادلات شیمیایی اغلب در مطالعات امکان‌سنجی فرایندهای شیمیایی صنعتی استفاده می‌شود [۱۱].

در این مقاله، تعادل ترمودینامیکی مربوط به تولید بنزین از ترکیبات هیدروکربنی سنگین بررسی شده است. به‌منظور یافتن شرایط عملیاتی بهینه در فرایند شکست حرارتی خوراکی حاوی هیدروکربن‌های سنگین، تأثیر پارامترهای عملیاتی دما و فشار بر میزان بازده تعادلی بنزین و سایر محصولات مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است.

روش تحلیل

در فرایند شکست حرارتی، با حرارت‌دادن هیدروکربن‌های سنگین در دمای بالا (و یا بعضاً در فشار بالا)، مولکول‌ها شکسته می‌شوند [۱۲]. به‌منظور تعیین شرایط عملیاتی بهینه برای تولید بنزین، تعادل ترمودینامیکی محصولات به صورت تابعی از دما در بازه $1200K-300K$ ، فشار در محدوده $1-30 atm$ و نسبت بخار آب به خوراک صفر تا $0/5-0$ بررسی شده است. با توجه به

3. Dimethyl Ether Steam Reforming
4. Methanol Steam Rreforming

اینکه تعادل در یک سیستم هنگامی حاصل می‌شود که انرژی آزاد گیبس دارای کمترین مقدار خود باشد، در این مطالعه، ترکیبات تعادلی از روش به حداقل رساندن انرژی آزاد گیبس محاسبه شده‌اند. خوراک در نظر گرفته شده، ترکیبی از دو شاخه هیدروکربنی سنگین، LCO (۶۱۶K-۴۷۷) و HCO (بالتر از ۶۱۶K) است. ویژگی‌های خوراک در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱- خواص شیمیایی- فیزیکی خوراک
Table 1- Physico-chemical properties of feedstock

۲۱	API
۰/۸۹۶	دانسیته (gr/cm ³)(۱۵C)
دما (K)	درصد تقطیر
۶۲۱	%۵
۶۴۹	%۲۵
۶۹۳	%۵۰
۷۸۰	%۹۰

محصولات به سه گروه گازها، بنزین و باقی‌مانده سنگین تقسیم‌بندی شده‌اند. بنزین شامل ترکیبات پارافینی، نفتنی و آروماتیکی است. برای بررسی تعادلات ترمودینامیکی، محصولات به صورت ترکیبی از آروماتیک‌های ۶ تا ۹ کربنی، مانند بنزن (C₆H₆)، تولوئن (C₇H₈)، استایرن (C₈H₈)، تری متیل بنزن (C₉-H₁₂)، نرمال-پارافین‌های ۵ تا ۱۲ کربنی مانند نرمال-پنتان (C₅H₁₂)، نرمال-هپتان (C₇H₁₆)، نرمال اکتان (C₈H₁₈)، ایزو-پارافین‌ها مانند ایزو-اکتان (۴،۲،۲ تری متیل پنتان) و سیکلو-پارافین‌ها (نفتن‌ها) مانند سیکلو-هگزان (C₆H₁₂)، در نظر گرفته شده است. اکتان‌ها مشخص‌ترین جزء خانواده بنزین‌اند. نرمال اکتان (C₈H₁₈) و ایزو-اکتان (۴،۲،۲ تری متیل پنتان) به عنوان اجزای اصلی بنزین موجود در محصولات در نظر گرفته شده‌اند. رابطه بازده تولید محصولات به صورت ذیل است:

$$X_i = \frac{\sum MF_i}{MF_{Feed}} \quad (1)$$

MF_{Feed} و MF_i به ترتیب، شدت جریان جرمی ترکیبات موجود در تقسیم‌بندی محصولات و شدت جریان جرمی خوراک‌اند.

نتایج و بحث

تأثیر دما و فشار بر روی توزیع محصولات

بنزین مهم‌ترین محصول فرایند شکست حرارتی خوراک سنگین است. تولید بنزین به عنوان تابعی از دما و فشار در شکل ۱ نمایش داده شده است. همان طوری که ملاحظه می‌شود، مقدار تولید بنزین وابستگی شدیدی به دما دارد و با افزایش دما میزان بازده بنزین در ابتدا سیر نزولی داشته و به کمترین مقدار خود می‌رسد و سپس روند صعودی را طی می‌کند. به صورتی که در فشار ۱atm، میزان بازده بنزین در دمای ۳۰۰K، ۵۲/۲ درصد بوده و با تغییر دما تا ۵۰۰K، این میزان به ۴۱/۵ درصد کاهش می‌یابد. اما، با افزایش دما، از ۵۰۰K تا ۸۰۰K روند تولید بنزین به صورت صعودی ادامه پیدا می‌کند و با رسیدن به بیشترین میزان خود (۹۲/۸ درصد)، افزایش دمای واکنش بر روی میزان تبدیل خوراک تأثیر چندانی نداشته است. افزایش میزان بازده بنزین در اثر افزایش دما را می‌توان به گرماگیر بودن فرایند شکست حرارتی نسبت داد. تقریباً می‌توان گفت، در همه موارد تجربی نیز، شکست حرارتی در دماهای بالای ۷۰۰K انجام می‌گیرد و با افزایش دما بر میزان تولید بنزین افزوده می‌شود [۱۳،۲]. همان طور که قابل مشاهده است، با افزایش فشار، کمترین میزان بازده بنزین به سمت دماهای بالاتر جابه‌جا می‌شود. از طرفی، در بازه دمایی ۳۰۰-۶۵۰K، افزایش فشار در دمای ثابت تأثیر مثبتی بر میزان بازده بنزین می‌گذارد، اما در دماهای بالاتر از ۶۵۰K، با افزایش فشار در دمای ثابت، کاهش بازده مشاهده می‌شود. در واقع، می‌توان گفت برای رسیدن به

بیشترین میزان تولید در دماهای کمتر از ۶۵۰K، نیاز به فشارهای بالاتری است و در مقابل در دماهای بالاتر از ۶۵۰K بیشترین میزان تولید بنزین در فشارهای پایین میسر خواهد بود. به‌نظر می‌رسد، با تغییر شرایط عملیاتی، نوع و میزان تولید محصولات جانبی دستخوش تغییر می‌شود. لذا، در ادامه، میزان بازده تولید محصولات کلیدی منتج از فرایند شکست حرارتی مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد.

شکل ۲ میزان تولید آروماتیک‌ها برحسب شرایط عملیاتی را نشان می‌دهد. میزان تبدیل خوراک به آروماتیک‌ها در دماهای پایین کم بوده و با افزایش دما میزان تبدیل در بازه دمایی ۵۰۰-۸۰۰K با سیر صعودی همراه بوده است و بعد از رسیدن به بیشترین مقدار خود در دمای ۸۰۰K تقریباً ثابت باقی می‌ماند و تغییری نمی‌کند. در بازه دمایی ۵۰۰-۸۰۰K، میزان تولید آروماتیک‌ها از ۳۲ درصد تا ۹۲/۸ درصد افزایش می‌یابد که بیانگر تأثیر مثبت افزایش دما بر تولید آروماتیک‌ها است.

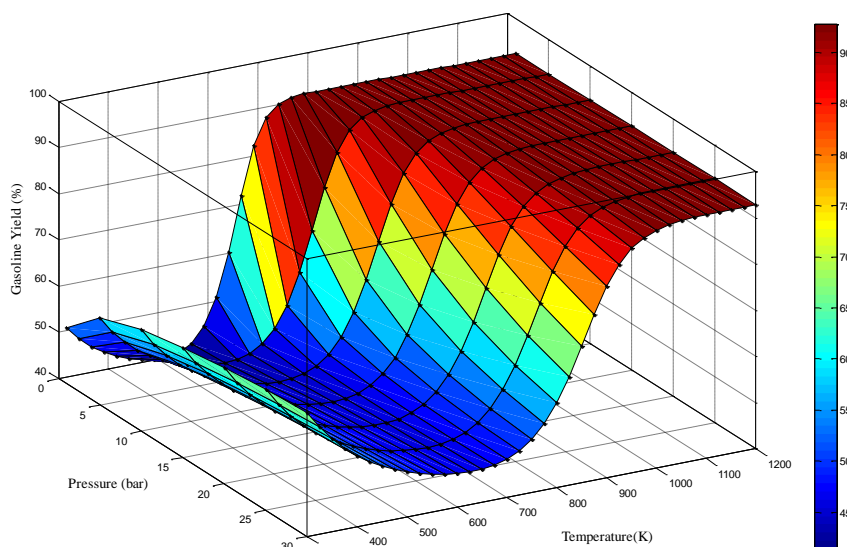


Figure 1- Effect of operating conditions on the gasoline yield

شکل ۱- تأثیر شرایط عملیاتی بر بازده بنزین

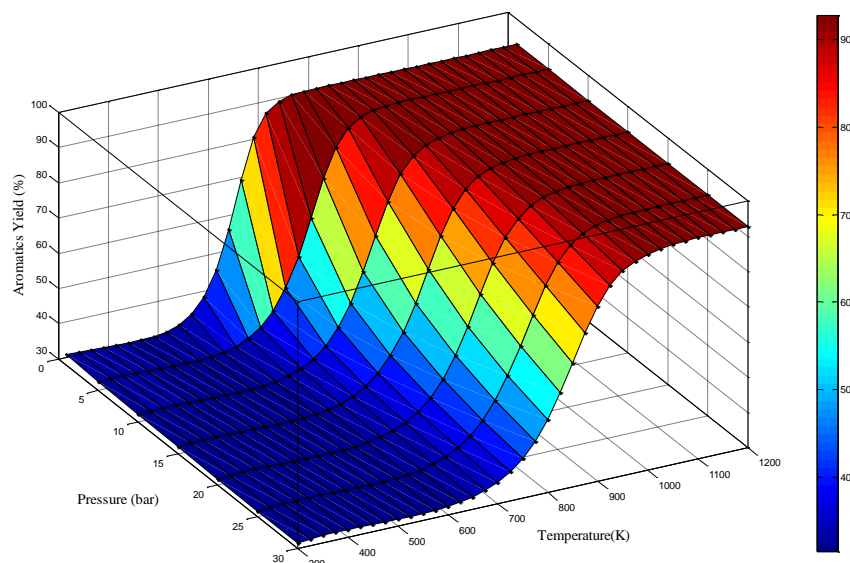


Figure 2- Effect of operating condition on the yield of aromatics contained in products

شکل ۲- تأثیر شرایط عملیاتی بر میزان تولید آروماتیک‌های موجود در محصولات

همچنین، شاهد تأثیر منفی فشار بر روی تولید آروماتیک‌ها هستیم. کاهش میزان تولید آروماتیک‌ها، با افزایش فشار را می‌توان به افزایش واکنش‌های هیدروژن‌زدایی در حین تبدیل هیدروکربن‌ها به آروماتیک‌ها نسبت داد. در فشارهای پایین، واکنش در جهت تولید آروماتیک‌ها پیش می‌رود، اما، با افزایش فشار، طبق اصل لوشاتلیه، واکنش در جهت عکس و تولید هیدروکربن‌ها پیش خواهد رفت.

در شکل ۳، تأثیر مثبت دما بر میزان تولید هیدروژن قابل مشاهده است، به طوری که در صورت افزایش دما میزان هیدروژن تولیدی در محصولات روند افزایشی را طی خواهد کرد و این روند افزایشی دقیقاً شبیه به روند آروماتیک‌هاست. شکل ۲ و شکل ۳ نشانگر افزایش تولید هیدروژن و آروماتیک‌ها با افزایش دماست که اثباتی بر روند تولید آروماتیک‌ها و هیدروژن از هیدروکربن‌های سنگین در حین افزایش دماست. اما، از طرفی، فشار تأثیر منفی بر میزان تولید تعادلی هیدروژن می‌گذارد. در واقع، با افزایش فشار، از میزان هیدروژن موجود در محصولات کاسته می‌شود که با اصل لوشاتلیه قابل توجیه است.

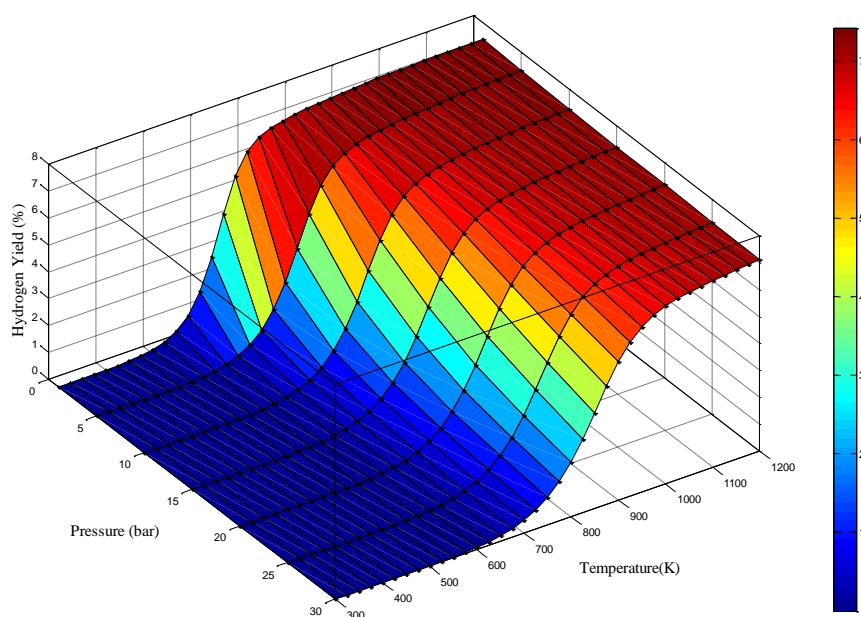


Figure 3- Effect of operating conditions on the yield of hydrogen

شکل ۳- تأثیر شرایط عملیاتی بر میزان هیدروژن

بنزن رایج‌ترین عضو خانواده آروماتیک‌هاست. روند تولید بنزن به‌عنوان یک آروماتیک نیز مشابه با تولید کل آروماتیک‌هاست. در شکل ۴، تابعیت تولید بنزن به شرایط عملیاتی قابل مشاهده است. میزان حضور بنزن در محصولات تعادلی شکست حرارتی هیدروکربن‌های سنگین یک مسیر صعودی را طی می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که تولید بنزن وابستگی شدیدی به دما دارد. با افزایش دما، میزان تولید بنزن به‌صورت قابل توجهی افزایش یافته است. اما، افزایش فشار اثر منفی بر تولید بنزن خواهد گذاشت. بیشترین میزان تولید بنزن در دمای 1200 K و فشار 1 atm با بازده 87% حاصل می‌شود. شایان ذکر است که باند دوگانه بین دو اتم کربن موجود در بنزن همواره در حال تغییر مکان است، این امر باعث سخت شدن شکستن مولکول بنزن می‌شود. بنابراین، برای شروع تجزیه نیاز به دماهای بالاتری خواهد بود [۱۴]. استفاده از آروماتیک‌ها در بنزین مطلوب است، چرا که باعث افزایش عدد اکتان شده و نقش مثبتی در به‌سوزی بنزین خواهند داشت. اما این ترکیبات آلاینده محیط زیست‌اند. در میان آروماتیک‌ها، بنزن دارای خطرات زیست‌محیطی بیشتری است، لذا تلاش می‌شود میزان این ماده در میان ترکیبات بنزین کاهش داده شود. بنابراین، بررسی و تلاش برای کنترل میزان بنزن در میان آروماتیک‌های موجود در سوخت حائز اهمیت است. در شکل ۵، تأثیر شرایط عملیاتی بر میزان بنزن در آروماتیک‌ها قابل

مشاهده است. دما، به‌عنوان یک پارامتر عملیاتی، تأثیر مثبتی در میزان تولید بنزن دارد. با افزایش دما، محتوای بنزن در میان آروماتیک‌ها سیر صعودی خواهد داشت. بنزن، به‌دلیل دارابودن انرژی آزاد گیبس پایین نسبت به سایر آروماتیک‌ها، پایداری بیشتری دارد و با افزایش دما نسبت بنزن به آروماتیک‌ها به یک نزدیک می‌شود. در نتیجه، برای محدود کردن محتوای بنزن در بنزین، مطابق با استانداردهای موجود، نباید فرایند در دمای بالا انجام گیرد.

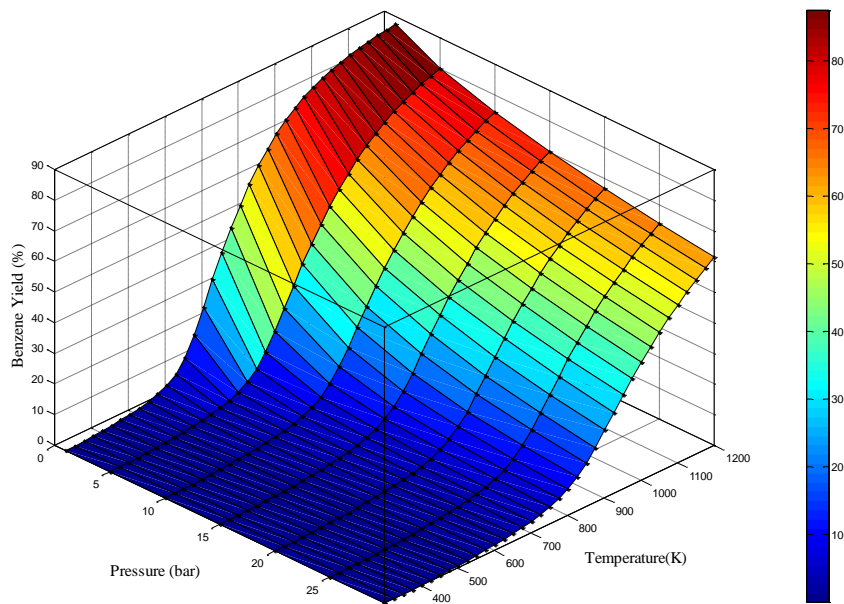


Figure 4- Effect of operating conditions on the yield of benzene

شکل ۴- تأثیر شرایط عملیاتی بر میزان تولید بنزن

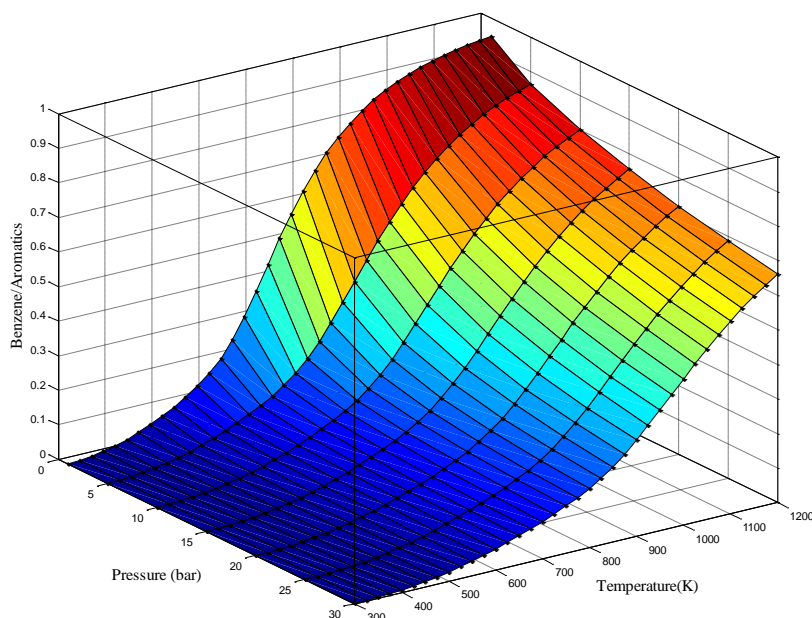


Figure 5- Effect of operating conditions on the benzene to aromatics

شکل ۵- تأثیر شرایط عملیاتی بر میزان نسبت بنزن به آروماتیک

وابستگی میزان تولید محصولات گازی به شرایط عملیاتی حاکم بر فرایند شکست را می‌توان در شکل ۶ مشاهده کرد. تأثیر فشار، به‌عنوان یک پارامتر عملیاتی، بر میزان تولید گازها قابل مشاهده است. در فشار ۳۰ atm کمترین میزان گاز (۸/۵ درصد) در دمای ۱۰۰۰ K قابل دستیابی است و در مقابل، در فشار ۱ atm، این میزان تولید گازها در دمای ۷۲۵ K حاصل می‌شود. در واقع، در فشارهای بالاتر، برای رسیدن به میزان کمتری از گازها، نیاز به دمای بالاتری است. در حین افزایش دما، میزان تولید گازها به تدریج زیاد شده و بعد از رسیدن به بیشترین میزان خود، به صورت محسوسی کاهش می‌یابد. در فشار ۱ atm، میزان تولید گازها، پس از رسیدن به بیشترین مقدار خود در دمای ۵۰۰ K، روند نزولی را طی می‌کند تا در دمای ۸۰۰ K به میزان ثابتی برسد. همچنین، همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، میزان تبدیل هیدروکربن‌های سنگین به آروماتیک‌ها در فشار ۱ atm تا دمای ۵۰۰ K تغییری نمی‌کند و در کمترین مقدار خود باقی می‌ماند. اما، با بالا رفتن دما تا ۸۰۰ K، میزان تولید آروماتیک‌ها به بیشترین مقدار خود رسیده و افزایش بیشتر دما تأثیری بر میزان تولید آروماتیک‌ها نخواهد داشت. بنابراین، در فشار مشخص، با افزایش دما، همراه با افزایش میزان تولید آروماتیک‌ها، میزان تولید گازها کم می‌شود. با افزایش دما، واکنش‌های تبدیل هیدروکربن‌ها به آروماتیک‌ها خودبه‌خودی شده و واکنش در جهت تولید آروماتیک‌ها انجام می‌گیرد. به‌علت تبدیل برخی آروماتیک‌ها، از جمله زایلن به بوتان، با افزایش دما، بر میزان گازهای تولیدی افزوده می‌شود. اما افزایش بیشتر دما موجب توقف تبدیل آروماتیک‌ها به گازها شده و از طرفی تبدیل هیدروکربن‌های سبک‌تر به آروماتیک‌ها افزایش می‌یابد و از میزان گازهای تولیدی کاسته می‌شود. در واقع، می‌توان گفت زایلن موجود در بنزین با افزایش دما تجزیه شده و منجر به تولید گاز می‌شود. از این رو، سیر نزولی در شکل ۱ به‌علت کاهش میزان زایلن است. اما، وقتی واکنش تجزیه زایلن از حالت خود به خودی خارج می‌شود، میزان تولید گاز کاهش پیدا کرده و میزان بنزین افزایش می‌یابد.

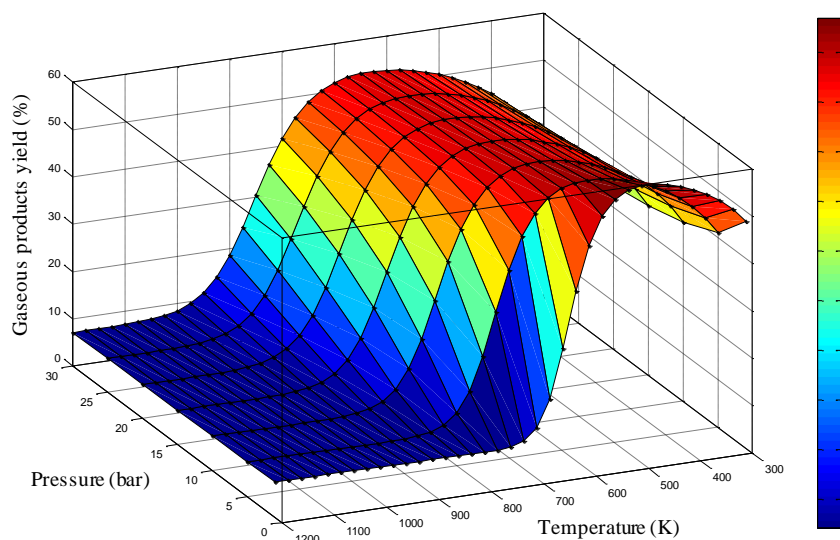


Figure 6- Effect of operating conditions on the yield of gas products
 شکل ۶- تأثیر شرایط عملیاتی بر میزان بازده تولید محصولات گازی

روند صعودی-نزولی در شکل ۶ را می‌توان به منفی بودن انرژی گیبس واکنش‌های تبدیل آروماتیک‌ها به هیدروکربن‌های خطی در یک محدوده دمایی خاص نسبت داد. برای مثال، واکنش میان زایلن و بوتان به‌عنوان دو محصول موجود در شکست حرارتی خوراک در دماهای پایین‌تر از ۶۹۰ K دارای انرژی گیبس منفی است. مطابق با شکل ۷-a، انرژی آزاد گیبس واکنش (۲)، تا دمای ۶۹۰ K منفی بوده و تبدیل زایلن به بوتان خودبه‌خودی است، که این امر موجب تولید بوتان و نهایتاً موجب

افزایش میزان گازها در میان محصولات می‌شود. اما، بعد از دمای ۶۹۰ K، انرژی آزاد گیبس مثبت شده و عملاً تولید بوتان متوقف می‌شود و به‌دنبال آن کاهش میزان گازها مشاهده می‌شود.

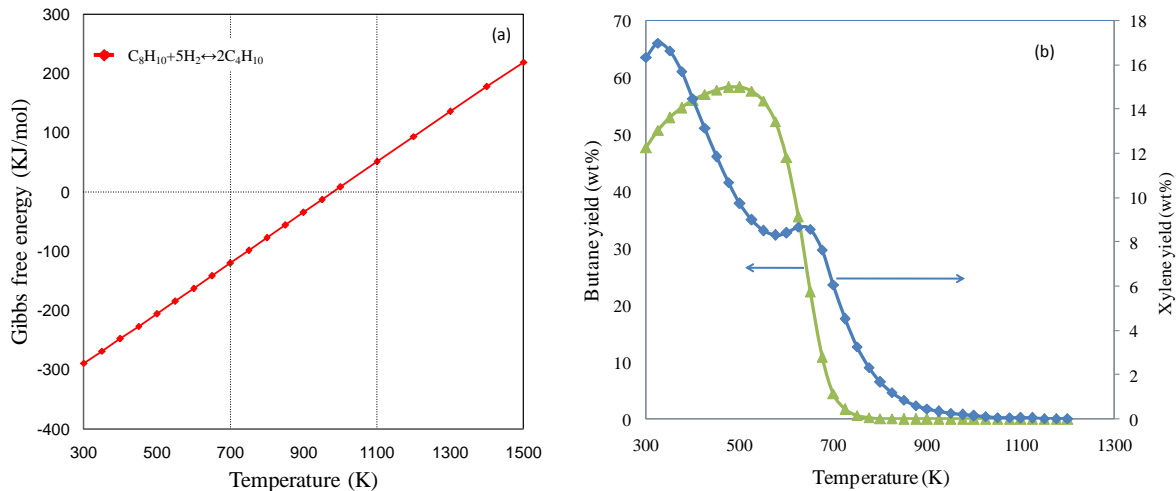


Figure 7- a) Effect of temperature on the Gibbs free energy of butane formation reaction b) Xyleneyield, c) Butane yield based on temperature

شکل ۷- الف) تأثیر دما بر میزان انرژی آزاد گیبس واکنش تولید بوتان، ب) میزان تولید زایلین، ج) میزان تولید بوتان بر حسب دما

تأثیر دما و ترکیب خوراک بر روی توزیع محصولات

نتایج به‌دست آمده از بررسی تأثیر دو پارامتر دما و فشار بر میزان تولید بنزین حاکی از آن است که بیشترین میزان بازده بنزین در فشار ۱ atm حاصل می‌شود. از این رو تأثیر پارامتر ترکیب خوراک، در فشار ثابت ۱ atm و دماهای متفاوت بررسی شده است. نتایج حاصل از بررسی تأثیر تغییرات دما و ترکیب خوراک بر میزان تولید بنزین، در شکل ۸، نمایش داده شده است. در شکل شاهد روند نزولی برای بازده بنزین، با افزایش نسبت بخار آب به خوراک، هستیم. به‌صورتی که با افزایش میزان بخار آب، از صفر تا ۰/۵، در تمامی دماها، کاهش ۴۵ درصد بازده بنزین قابل مشاهده است. این کاهش بازده بنزین را می‌توان به تبدیل ترکیبات بنزین، در طی فرایند ریفرمینگ بخار آب، به ترکیباتی چون هیدروژن و دی‌اکسیدکربن نسبت داد. از سوی دیگر، وابستگی بازده بنزین به دما، در تمامی نسبت‌های بخار آب به خوراک، قابل مشاهده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در نسبت بخار آب به خوراک پایین‌تر از ۰/۲، با افزایش دما، یک سیر نزولی-صعودی برای بازده بنزین وجود دارد و در نهایت این میزان بازده در دمای ۷۰۰ K به میزان ۹۲ درصد رسیده و پس از آن، افزایش دما تأثیری بر میزان بازده نخواهد گذاشت. اما، در بازه نسبت بخار آب به خوراک بالاتر از ۰/۲، با افزایش دما، روند صعودی برای بازده بنزین مشاهده شده است و در دمای ۷۰۰ K میزان تولید بنزین به بیشترین مقدار خود رسیده است. این نکته قابل ذکر است که در این بازه نیز (نسبت بخار آب به خوراک=۰/۲-۰/۵)، در صورت افزایش بیشتر دما، میزان بازده بنزین تغییر محسوسی نمی‌کند. بیشترین میزان تولید بنزین در نسبت بخار آب به خوراک صفر بوده و در دماهای بالاتر از ۷۰۰ K قابل دستیابی است.

در شکل ۹، نحوه تغییر میزان هیدروژن در میان محصولات و وابستگی آن به دو پارامتر دما و نسبت بخار آب به خوراک نشان داده شده است. با افزایش دما، میزان تولید هیدروژن افزایش می‌یابد و پس از رسیدن به بیشترین بازده (۱۰-۷ درصد)، افزایش دما اثر چشمگیری نداشته است. وابستگی بازده هیدروژن به دما را می‌توان به افزایش واکنش‌های هیدروژن‌زدایی در دماهای بالاتر نسبت داد. علاوه بر این، تأثیر مثبت نسبت بخار آب به خوراک بر میزان هیدروژن موجود در محصولات قابل

مشاهده است. این امر را می توان به افزایش واکنش های ریفورمینگ هیدروکربن ها با افزایش محتوای بخار آب نسبت داد. به بیانی دیگر، افزایش بخار آب موجب افزایش تولید هیدروژن می شود. از این رو، بیشترین میزان تولید هیدروژن در نسبت بخار آب به خوراک ۰/۵ حاصل می شود.

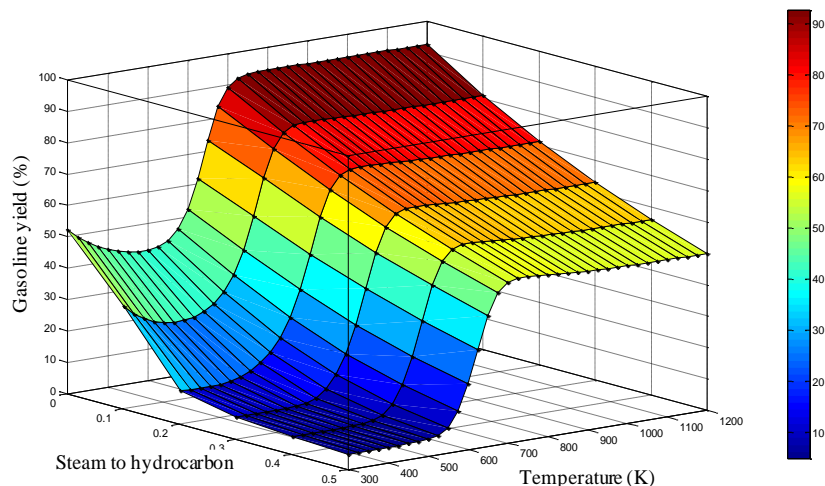


Figure 8- Effect of operating conditions on the yield of gasoline

شکل ۸- تأثیر شرایط عملیاتی بر میزان بازده بنزین

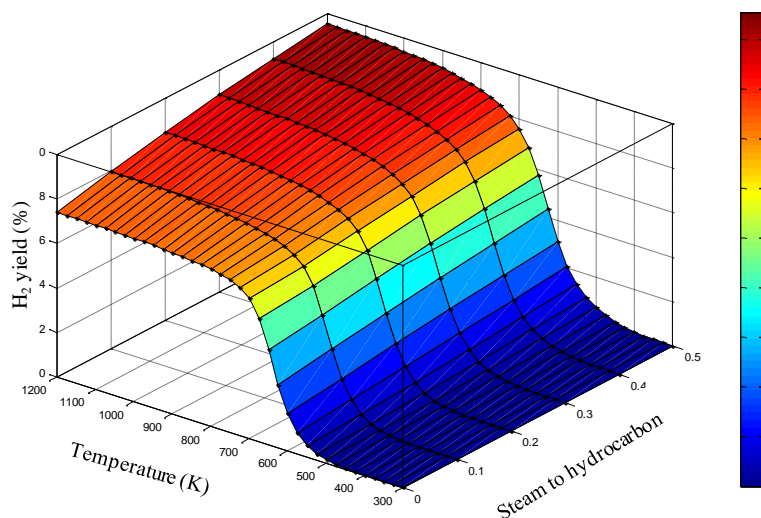


Figure 9- Effect of operating conditions on the yield of hydrogen

شکل ۹- تأثیر شرایط عملیاتی بر میزان بازده هیدروژن

ارزیابی روند تغییرات میزان آروماتیک ها، با استفاده از بررسی میزان بنزن به عنوان آروماتیک و حضور بنزن در میان سایر آروماتیک ها صورت گرفته است و نتایج در شکل ۱۰ نشان داده شده است. در شکل a-۱۰، وابستگی میزان تولید آروماتیک ها به دما و نسبت بخار آب به خوراک قابل مشاهده است. افزایش دما تا ۵۰۰K بر تولید آروماتیک ها بی تأثیر بوده، اما، در بازه دمایی ۵۰۰-۷۰۰K، در میزان تولید آروماتیک ها افزایش محسوسی مشاهده می شود. همچنین، در دماهای بالاتر از ۷۰۰K دما بی اثر بر میزان حضور آروماتیک ها در میان محصولات تولیدی خواهد بود. از طرفی، کاهش میزان تولید آروماتیک ها در میان محصولات، با افزایش نسبت بخار آب به خوراک، قابل مشاهده است که بیانگر تأثیر منفی این نسبت بر بازده آروماتیک هاست.

در شکل b-۱۰، می‌توان تأثیر پارامترهای عملیاتی را بر میزان تولید بنزن مشاهده کرد. دما تأثیر مثبت و نسبت بخار آب به خوراک اثر منفی بر بازده بنزن دارند. البته، بیان این نکته حائز اهمیت است که میزان تولید بنزن، در نسبت بخار آب به خوراک ۰-۰/۵ و بازه دمایی ۳۰۰-۶۰۰K، تقریباً مستقل از پارامترهای عملیاتی است. تأثیر شرایط عملیاتی بر روی میزان نسبت بنزن به آروماتیک‌ها در میان محصولات تولیدی در شکل c-۱۰ نشان داده شده است. حضور بخار آب در خوراک بر این نسبت بی‌تأثیر است. از طرفی نتایج نشان می‌دهند که در صورت افزایش دما، نسبت بنزن به آروماتیک‌ها سیر افزایشی خواهد داشت و به یک نزدیک خواهد شد.

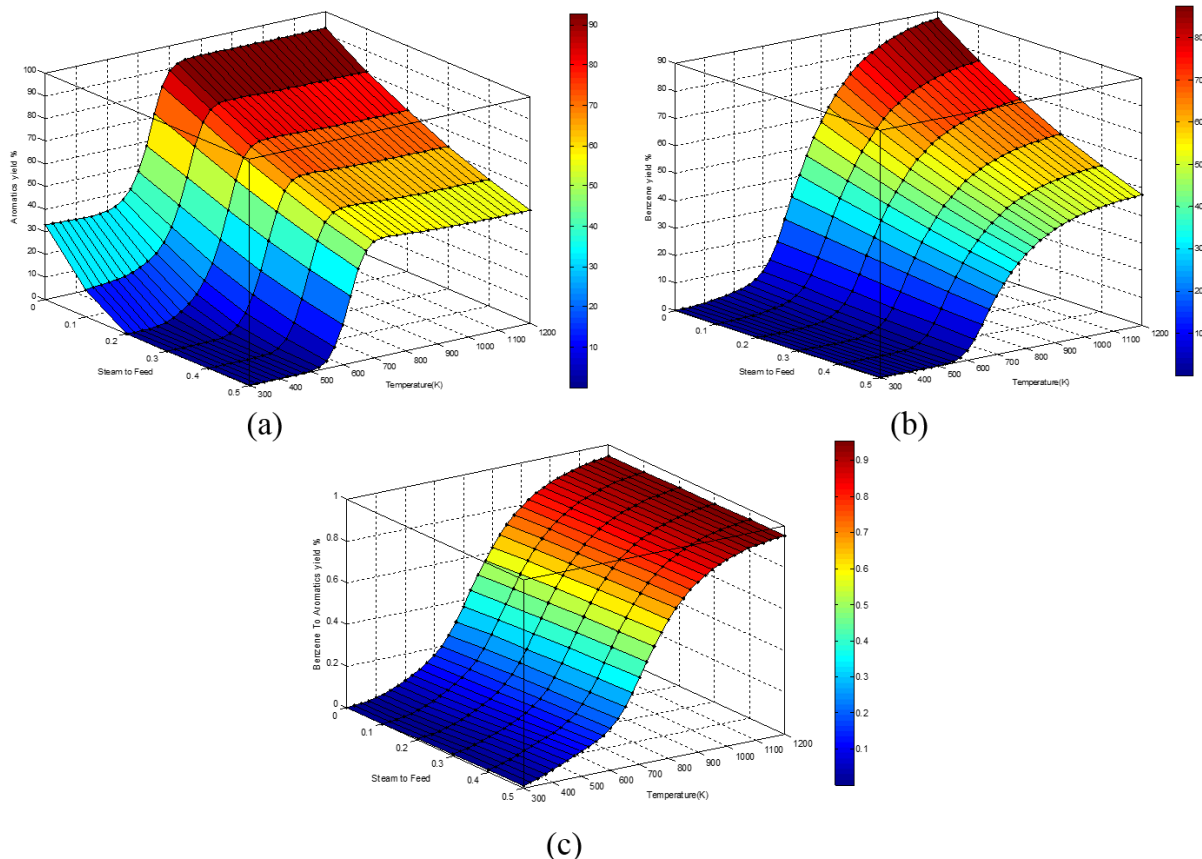


Figure 10- Effect of operating conditions on the yield of a) Aromatics, b) Benzene, c) Benzene to Aromatics contained in product
 شکل ۱۰- تأثیر شرایط عملیاتی بر میزان الف) آروماتیک‌ها، ب) بنزن، ج) بنزن به آروماتیک‌های حاضر در محصولات

نتیجه‌گیری

تعادل ترمودینامیکی فرایند شکست حرارتی هیدروکربن‌های سنگین با استفاده از روش حداقل‌سازی انرژی آزاد گیبس مدل‌سازی شد. تأثیر پارامترهای عملیاتی از قبیل دما، فشار و نسبت بخار آب به خوراک بر میزان تولید بنزن بررسی شد. نتایج نشان داد که افزایش دما اثر مثبتی بر میزان بازده بنزن می‌گذارد. در حالی که افزایش فشار و نسبت بخار آب به خوراک موجب کاهش تولید بنزن شد. در فشار ۱atm، کمترین میزان بازده بنزن در دمای ۵۰۰K (۴۱/۵ درصد) بوده و با افزایش دما تا ۸۰۰K به بیشترین مقدار خود (۹۲/۸ درصد) رسید. افزایش بیشتر دما تأثیری بر میزان بازده بنزن نداشت. وجود رابطه مستقیم میان دما و بازده بنزن به دلیل گرماگیر بودن شکست حرارتی خوراک سنگین است. در مقابل، افزایش فشار در دمای ثابت موجب کاهش تولید بنزن شده است و اثر منفی بر میزان بازده بنزن دارد. همچنین، نسبت بخار آب به خوراک به‌عنوان

یک پارامتر عملیاتی بررسی شد و نتایج نشان داد که در بازه دمایی بررسی شده، با افزایش محتوای بخار آب از صفر تا ۰/۵، میزان بازده بنزین ۴۵ درصد کاهش پیدا می‌کند.

منابع

1. A. R. Brown and et al., "Upgrading of Heavy Oil by Dispersed Biogenic Magnetite Catalysts," *Fuel*, 185, 2016, pp. 442-448.
2. J. Singh and et al., "Studies on Thermal Cracking Behavior of Residual Feedstocks in a Batch Reactor," *Chemical Engineering Science*, 59, No. 21, 2004, pp. 4505-4515.
3. S. Acey, *Heavy oil cracking*, Teesside Polytechnic, PhD Thesis, Teesside University, 1986.
4. P. Hudec, "FCC Catalyst-Key Element in Refinery Technology," *45th International Petroleum Conference*, Bratislava, 2011.
5. J. Singh and et al., "Reaction Pathways And Product Yields in Mild Thermal Cracking of Vacuum Residues: A Multi-Lump Kinetic Model," *Chemical Engineering Journal*, 108, No. 3, 2005, pp. 239-248.
6. K. Faungnawakij, R. Kikuchi and K. Eguchi, "Thermodynamic Analysis of Carbon Formation Boundary and Reforming Performance for Steam Reforming of Dimethyl Ether," *Journal of Power Sources*, 164, No. 1, 2007, pp. 73-79.
7. T. A. Semelsberger and R. L. Borup, "Thermodynamic equilibrium Calculations of Dimethyl Ether Steam Reforming and Dimethyl Ether Hydrolysis," *Journal of Power Sources*, 152, 2005, pp. 87-96.
8. K. Faungnawakij, R. Kikuchi and K. Eguchi, "Thermodynamic Evaluation of Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production," *Journal of Power Sources*, 161, No. 1, 2006, pp. 87-94.
9. A. Hussain and et al., "Catalytic Cracking of Arabian Light VGO Over Novel Zeolites as FCC Catalyst Additives for Maximizing Propylene Yield," *Fuel*, 167, 2016, pp. 226-239.
10. L. Zoccolillo, M. Alessandrelli and M. Felli, "Simultaneous Determination of Benzene and Total Aromatic Fraction of Gasoline by HPLC-DAD," *Chromatographia*, 54, No. 9-10, 2001, pp. 659-663.
11. J. Solsvik, T. Haug-Warberg and H. A. Jakobsen, "Implementation of Chemical Reaction Equilibrium by Gibbs and Helmholtz Energies in Tubular Reactor Models: Application to the Steam-Methane Reforming Process," *Chemical Engineering Science*, 140, 2016, pp. 261-278.
12. X. K. Gai and et al., "Catalytic Bitumen Cracking in Sub-and Supercritical Water," *Fuel Processing Technology*, 142, 2016, pp. 315-318.
13. R. Maciel Filho and M. D. F. Sugaya, "A Computer Aided Tool for Heavy Oil Thermal Cracking Process Simulation," *Computers & Chemical Engineering*, 25, No. 4, 2001, pp. 683-692.
14. A. M. Ickes, *Fuel Property Impact on a Premixed Diesel Combustion Mode*, University of Michigan, ProQuest Dissertations Publishing, 2009.

English abstract

Thermodynamic Modeling of Gasoline Production Process through Thermal Cracking of Heavy Hydrocarbons

Shima oruji, Reza Khoshbin and Ramin Karimzadeh

Chemical Engineering Faculty, TarbiatModaresUniversity, Tehran, Iran

(Received: 2017.02.28, Received in revised form: 2017.05.06, Accepted: 2017.06.10)

In this paper, equilibrium thermodynamics of thermal cracking of heavy hydrocarbons for gasoline production has been investigated. Equilibrium calculations have been performed using the Gibbs free energy minimization method. The dependence of products yield on the operating conditions including temperature (300-1200K), pressure (1-30atm) and the steam to feed ratio (0-0.5) has been studied. Results showed that increasing temperature has a positive impact on the production of gasoline. For instance, in a constant pressure of 1atm, increasing temperature from 500 to 800K led to increasing gasoline yields from 5.41% to 8.92%. This is due to the endothermic nature of thermal cracking of heavy hydrocarbons. However, with increasing pressure at constant temperature, the amount of gasoline production decreased. This circumstance represents the adverse effect of pressure on gasoline yield. Results depicted that with increasing steam ratio from zero to 0.5, gasoline yield declined 45%. It can be concluded that the optimum operating conditions for gasoline production through thermal cracking of heavy hydrocarbons is within a temperature range of 800-1200K, the pressure range of 1-5atm and in the absence of steam.

Keywords: Heavy hydrocarbons, Thermal cracking, Gasoline, Thermodynamics, Gibbs free energy